

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-269239

(43) 公開日 平成11年(1999)10月5日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 8 F 283/06		C 0 8 F 283/06
C 0 2 F 5/10	6 2 0	C 0 2 F 5/10 6 2 0 Z
C 0 4 B 24/26		C 0 4 B 24/26 Z
C 0 9 K 3/00	1 0 8	C 0 9 K 3/00 1 0 8 A
C 1 1 D 3/37		C 1 1 D 3/37

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-70695

(22) 出願日 平成10年(1998) 3月19日

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 枚田 健

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 田中 宏道

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 滝 浩一郎

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

(54) 【発明の名称】 グラフト重合体及びその製造方法並びに用途

(57) 【要約】

【課題】 作業性に優れたセメント添加剤等として有用なグラフト重合体、セメント添加剤、並びにグラフト重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合し、次いで得られるポリエーテル鎖に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体である。また、グラフト重合は、実質的に無溶媒下で酸性触媒を使用して行うことが好ましい。得られるグラフト重合体はグラフト重合性が高く、セメント分散性に優れ、セメント添加剤として使用でき、セメント組成物に配合し得る。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を超えるアルキレンオキサイドを付加重合し、次いで得られたポリアミンポリエーテル化合物に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体。

【請求項2】 前記不飽和単量体が不飽和カルボン酸系単量体(イ)を含んでいることを特徴とする請求項1記載のグラフト重合体。

【請求項3】 前記付加重合が、1.01～500モルのアルキレンオキサイドの付加重合であることを特徴とする請求項1または2記載のグラフト重合体。

【請求項4】 ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合物を含有するグラフト重合体であって、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に、当該アミノ基の活性水素の当量を超えるアルキレンオキサイドからなるポリエーテルが付加することを特徴とするグラフト重合体。

【請求項5】 ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を超えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体反応生成物。

【請求項6】 請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物からなるセメント添加剤。

【請求項7】 セメントと請求項6記載のセメント添加剤とを含有することを特徴とするセメント組成物。

【請求項8】 請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物からなるスケール防止剤。

【請求項9】 界面活性剤と、請求項1～4記載のグラフト重合体または請求項5記載のグラフト重合体反応生成物とを含有することを特徴とする洗剤組成物。

【請求項10】 ポリアルキレンポリアミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を超えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80～160℃で不飽和単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造方法。

【請求項11】 前記不飽和単量体が、不飽和カルボン酸系単量体(イ)を含んでいることを特徴とする請求項10記載のグラフト重合体の製造方法。

【請求項12】 ポリアミンポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体(イ)をグラフト重合させるに際し、有機過酸化物と共に、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれる少なくとも1種の酸

2

性触媒の存在下にグラフト重合させることを特徴とする請求項10記載のグラフト重合体の製造方法。

【請求項13】 前記ポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンイミンであることを特徴とする請求項10～12記載のグラフト重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なグラフト重合体に関し、より詳細には、セメント添加剤、スケール防止剤等として有用なグラフト重合体、これらからなるセメント添加剤、セメント組成物、洗剤組成物並びにグラフト重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】土木建築現場ではセメントが多量に用いられ、セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に小石を混合したコンクリートは、構造物や土台、耐火壁など多目的に使用されその使用量も多い。このセメントペースト、モルタルおよびコンクリートは、セメントと水との水和反応により、凝集、硬化を経て強度を発生させる。従って水添加後の時間経過と共に作業性が低下し、この現象は、生コンクリートでは一般にスランプロスと呼ばれており、セメントペースト中の単位水量の低いものほどスランプロスが大きくなる。一方、作業性の改善の為、生コンクリート中の単位水量を増加させるとコンクリート等の強度低下を招く結果となる。そこで、生コンクリート施工時の作業性の改善やコンクリートの耐久性の向上のため、多様な添加剤が開発されているが、リグニンスルホン酸系は減水効果にばらつきがあり、グルコン酸やグルコヘプトン酸等からなる分散剤は、高い流動性を得るのに多量の添加剤を使用しなければ、硬化遅延や硬化不良が生ずる。また、特公昭59-18338号にポリアルキレングリコールモノ(メタ)アクリル酸エステル系単量体および(メタ)アクリル酸系単量体等との共重合体が、特公平6-99169号公報には、ポリ(酸性基含有置換基)ポリエチレンイミンを含有するコンクリート混和剤が、また特開平7-53645号公報および特開平8-208769号公報には、エチレンオキサイドを特定割合で含有するポリエーテル化合物にエチレン性不飽和ジカルボン酸等を付加した化合物が、それぞれ分散剤等として有用である旨が開示されている。しかし、作業性の向上と物性の向上を目標に、さらに優れた性能を有するセメント添加剤の開発、およびこのような特性を有するグラフト重合体およびその製造方法の開発が求められている。

【0003】一方、分子中に、親水性基と親油性基とを有する高分子化合物は、洗剤、スケール防止剤、消泡剤等として有用である。例えば、特開昭59-62614号公報には、塩基性窒素原子を1～5個有するモノアミンやポリアミン等の陽イオン性ポリアルキレンオキシド

付加物に、エチレン性不飽和カルボン酸を付加したグラフト重合体や、1個の窒素原子のみを含有するポリエーテル化合物にアクリル酸を重合させたグラフト重合体を洗剤中の灰色化防止剤として使用する例が開示されている。しかしながら、洗浄効果等は未だ十分でない。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、種々のグラフト重合体について鋭意研究を重ねた結果、ポリアルキレンイミンにポリアルキレンオキサ이드を付加し、さらに不飽和単量体等を付加したグラフト重合体が優れた分散性、スケール防止効果等を発揮し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】すなわち本発明は、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサ이드を付加重合し、次いで得られたポリアミンポリエーテル化合物に不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体を提供するものである。また、前記不飽和単量体が不飽和カルボン酸系単量体(イ)を含んでいることを特徴とする前記グラフト重合体を提供するものである。また、前記付加重合が、1.01~500モルのアルキレンオキサイドの付加重合であることを特徴とする前記グラフト重合体を提供するものである。

【0006】また、ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合物とを含有するグラフト重合体であって、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に、当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドからなるポリエーテルが付加することを特徴とするグラフト重合体を提供するものである。また、ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80~160℃で不飽和単量体をグラフト重合させて得られるグラフト重合体反応生成物を提供するものである。

【0007】更に、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物からなるセメント添加剤または、セメントと前記セメント添加剤とを含有することを特徴とするセメント組成物を提供するものである。また、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物からなるスケール防止剤を提供するものである。また、界面活性剤と、前記グラフト重合体または前記グラフト重合体反応生成物とを含有することを特徴とする洗剤組成物を提供するものである。

【0008】加えて、ポリアルキレンポリアミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対して当該アミノ基の活性水素の当量を越えるアルキレンオキサイドを付加重合したポリアミンポリエーテル化合物に、有機過酸化物の存在下に実質的に溶媒を用いずに温度80~160℃で不

飽和単量体をグラフト重合させることを特徴とするグラフト重合体の製造方法を提供するものである。また、前記不飽和単量体が、不飽和カルボン酸系単量体(イ)を含んでいることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。

【0009】更に、ポリアミンポリエーテル化合物に不飽和カルボン酸系単量体(イ)をグラフト重合させるに際し、有機過酸化物と共に、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれる少なくとも1種の酸性触媒の存在下にグラフト重合させることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。また、前記ポリアルキレンポリアミンが、ポリアルキレンイミンであることを特徴とする前記グラフト重合体の製造方法を提供するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のグラフト重合体の製造方法を以下に説明する。

(1) ポリアルキレンポリアミン

本発明の製造方法で使用するポリアルキレンポリアミンは、アルキレン基とアミノ基とを含有する化合物であり、アミノ基には、第一アミノ基、第二アミノ基、第三アミノ基が含まれる。例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン等のエチレン基がアミノ基で結合した化合物や、ポリアルキレンイミンがある。本発明の製造方法では、ポリアルキレンイミンを用いることが好ましい。

【0011】ポリアルキレンイミンは、エチレンイミン、プロピレンイミン、1,2-ブチレンイミン、2,3-ブチレンイミン、1,1-ジメチルエチレンイミン等のアルキレンイミンを常法により重合して得ることができる。本発明では、これらアルキレンイミンの単独重合体の他、上記アルキレンイミンの2種以上を混合して得られる例えばエチレンイミンとプロピレンイミンとの混合物からなるポリアルキレンイミンが例示できる。これらの中でも、ポリエチレンイミンおよびポリプロピレンイミンが好ましい。ポリアルキレンイミンは重合により三次元に架橋され、通常構造中に第三アミノ基のほか、活性水素含有アミノ基である第一アミノ基および第二アミノ基が含まれる。本発明の製造方法で使用するポリアルキレンイミンの平均窒素原子数としては、4~3,000であることが好ましく、より好ましくは6~1,500、特に好ましくは10~300である。また、ポリアルキレンイミンの重量平均分子量は、100~100,000、好ましくは200~50,000、特に好ましくは500~10,000である。得られるグラフト重合体が、セメント添加剤や、スケール防止剤等として優れた効果を発揮し得るからである。

【0012】(2) ポリアルキレンポリアミンへのアルキレンオキサイドの付加

5

本発明の製造方法では、上記ポリアルキレンポリアミンにアルキレンオキサイドを付加重合させる。ポリエーテル鎖を構成するアルキレンオキサイドは、ポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基の活性水素の当量を越えて結合する。

【0013】アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、イソブチレンオキサイド、1-ブテンオキサイド、2-ブテンオキサイド、トリメチルエチレンオキサイド、テトラメチレンオキサイド、10 テトラメチルエチレンオキサイド、ブタジエンモノオキサイド、オクチレンオキサイド、ステレンオキサイド、1, 1-ジフェニルエチレンオキサイド等が例示できる。本発明では、ポリエーテル鎖はこれらの1種を単独重合したもの、2種以上をランダム重合もしくはブロック重合させて得たものでもよい。本発明で好ましいポリエーテル鎖は、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドを単独重合して得られた物の他、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとをランダム重合もしくはブロック重合したものである。

【0014】ポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基に付加させるアルキレンオキサイドの付加重合数は、当該アミノ基の活性水素1つに対して1を越えれば特に制限はないが、好ましくは1.01~500、より好ましくは2~500、更に好ましくは5~300、特に好ましくは20~200である。

【0015】また、得られる化合物（以下、「ポリアミンポリエーテル化合物」という。）の重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは1,000~1,000,000、より好ましくは3,000~500,000、特に好ましくは5,000~200,000である。30 本発明のグラフト重合体は、セメント分散基であるポリアミンポリエーテルとこれにグラフト重合した親水性のポリカルボン酸によるセメント粒子への吸着によって強力なセメント分散効果を発揮するものと考えられ、上記範囲で優れた分散能を発揮し得るグラフト重合体が得られる。なお、上記に該当するポリアミンポリエーテル化合物が市販されている場合には、これら市販品を原料として使用することもできる。

【0016】また、本発明では、上記ポリアミンポリエーテル化合物には、ポリエーテル化合物その他の誘導体も含むものとする。このような誘導体としては、例えばポリエーテルの末端官能基を変換した末端基変換体や、ポリアミンポリエーテル化合物とカルボキシル基、イソシアネート基、アミノ基、ハロゲン基等の基を複数有する架橋剤とを反応させて得られる架橋体等を挙げることができる。末端基変換体としては、上記ポリアミンポリエーテル化合物の少なくとも1つ以上の末端の水酸基を、酢酸、無水酢酸等の炭素数2~22の脂肪酸およびその酸無水物、コハク酸、無水コハク酸、アジピン酸等のジカルボン酸でエステル化したものが例示できる。 50

6

【0017】本発明ではポリアルキレンポリアミンの活性水素含有アミノ基に、アルキレンオキサイド等を反応触媒の存在下に付加させることができる。反応触媒については特に制限はなく、(a)水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物もしくはアルコラート等の強アルカリ、またはアルキルアミン等を塩基触媒として用いるアニオン重合、

(b)金属および半金属のハロゲン化物、鉍酸、酢酸等を触媒として用いるカチオン重合、(c)アルミニウム、鉄、亜鉛等の金属アルコキシド、アルカリ土類化合物、ルイス酸等を組み合わせたものを用いる配位重合のうちのいずれでもよい。例えば、ポリアルキレンポリアミンへのアルキレンオキサイド等の付加は、例えば重量平均分子量100~10,000のポリアルキレンポリアミン100重量部に対し、アルキレンオキサイド1,000~5,000重量部を使用し、温度100~200℃、圧力2~10kg/cm²で、水酸化カリウムを反応触媒として加圧下に反応させて行うことができる。

【0018】(3)ポリアミンポリエーテル化合物への不飽和単量体のグラフト重合

(a)不飽和単量体

本発明の製造方法で使用する不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸系単量体(イ)とその他の単量体(ロ)とが挙げられる。

【0019】不飽和カルボン酸系単量体(イ)としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のエチレン性カルボン酸を挙げることができ、さらに、加水分解によりカルボン酸を生成するエステルが挙げられる。

【0020】加水分解によりカルボン酸を生成するエステルとしては、上記不飽和カルボン酸のエステルであれば特に制限はなく、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸ジエチル等のマレイン酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；フマル酸モノメチル、フマル酸ジメチル、フマル酸モノエチル、フマル酸ジエチル等のフマル酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；シトラコン酸モノメチル、シトラコン酸ジエチル等のシトラコン酸と炭素数1~20の脂肪族アルコールのモノもしくはジエステル；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ステアрил、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルなどの(メタ)アクリル酸のエステル類；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類；2-スルホエチル(メタ)アクリレートなどのスルホアルキル(メタ)アクリレート類等を挙げることができる。上記エステルを用いる場合には、グラフト重合後

に、エステル基の一部または全部を加水分解してカルボキシル基に変換する工程が必要となる場合がある。従って、不飽和カルボン酸系単量体としてはこの工程が不要である点で、エチレン性カルボン酸を必須とすることが好ましい。

【0021】本発明では、上記エチレン性カルボン酸および加水分解によりエステルを生ずるものを単独で使用するほかこれら2種以上を混合して使用することができる。本発明では、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のエチレン性カルボン酸のいずれか1種以上と加水分解によりカルボン酸を生成するエステルとを併用する場合、その配合量は、両者の全量を100モル%とした場合に、エチレン性カルボン酸30~95重量%、加水分解によりカルボン酸を生成する化合物5~70重量%であることが好ましく、特にエチレン性カルボン酸50~95モル%、加水分解によりカルボン酸を生成する化合物5~50モル%であることが好ましい。この範囲で、得られるグラフト重合体のセメント等の分散能が高まるからである。

【0022】他の単量体(ロ)としては、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアセチルアミド等のアミド基含有単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ヒバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類単量体；スチレン、スチレンスルホン酸等の芳香族ビニル系単量体；ビニルトリメトキシシラン、ビニルエトキシシラン等のトリアルキルオキシシリル基含有ビニル系単量体、 γ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン等のケイ素含有ビニル系単量体；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド誘導体；(メタ)アクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系単量体；(メタ)アクロレイン等のアルデヒド基含有ビニル系単量体；2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アリルスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-ヒドロキシ-3-ブテンスルホン酸、スルホエチル(メタ)アクリレート等のスルホン酸基含有単量体；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート化合物；メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル等のアルキルビニルエーテル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール；ビニルピロリドン等のその他の官能基含有単量体類を挙げることができる。本発明では、他の単量体(ロ)として、これらの1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0023】本発明の製造方法では、不飽和カルボン酸

系単量体(イ)のみを使用し、または他の単量体(ロ)のみを使用するほか、不飽和カルボン酸系単量体(イ)と他の単量体(ロ)とを併用してもよい。両者を併用する場合には、(イ)50~95重量%、(ロ)5~50重量%、特に好ましくは(イ)70~95重量%、

(ロ)5~30重量%である。この範囲でセメント等の分散性やスラリー防止能に優れたグラフト重合体を得られるからである。

【0024】(b)有機過酸化物

10 上記不飽和単量体のポリアミンポリエーテル化合物へのグラフト重合には、ラジカル開始剤を使用することができ、特に有機過酸化物が好ましい。

【0025】有機過酸化物としては、例えばメチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルシクロヘキサノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトパーオキシド等のケトンパーオキシド類； α -ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサノ-2,5-ジヒドロパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、2-(4-メチルシクロヘキシル)-プロパンヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド類；ジ- α -ブチルパーオキシド、 α -ブチルミルパーオキシド、ジミルパーオキシド、 α , α' -ビス(α -ブチルパーオキシ)p-ジイソプロピルベンゼン、 α , α' -ビス(α -ブチルパーオキシ)p-イソプロピルヘキシン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(α -ブチルパーオキシ)ヘキシン-3等のジアルキルパーオキシド類； α -ブチルパーオキシアセテート、 α -ブチルパーオキシラウレート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、ジ- α -ブチルパーオキシイソフタレート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、 α -ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、 α -ブチルパーオキシイソブチレート、 α -ブチルパーオキシピバレート、 α -ブチルパーオキシネオデカノエート、クミルパーオキシネオデカノエート、 α -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルシクロヘキサノエート、 α -ブチルパーオキシベンゾエート、 α -ブチルパーオキシマレイン酸、クミルパーオキシオクトエート、 α -ヘキシルパーオキシピバレート、 α -ヘキシルパーオキシネオヘキサノエート、クミルパーオキシネオヘキサノエート等のパーオキシエステル類、n-ブチル-4,4-ビス(α -ブチルパーオキシ)バレエート、2,2-ビス(α -ブチルパーオキシ)ブタン、1,1-ビス(α -ブチルパーオキシ)-3,5,5-トリメチルシクロヘ

キサン、1, 1-ビス(7-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(7-ブチルパーオキシ)オクタン等のパーオキシケタール類; アセチルパーオキシド、イソブチルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、デカノイルパーオキシド、ライロイルパーオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノイルパーオキシド、サクシニクアジッドパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルパーオキシド、m-トルイルパーオキシド、ジベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類; ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-7-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジミリスチルパーオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ(3-メチル-3-メトキシブチル)パーオキシジカーボネート、ジ-アリルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類; アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、7-ブチルパーオキシアリルカーボネート等その他の有機過酸化物類が挙げられ、これらの1種または2種以上を混合して使用することもできる。

【0026】有機過酸化物の使用量は特に制限は無いが、不飽和単量体の合計量に対して、0.01~30重量%、より好ましくは0.1~20重量%、特に好ましくは0.1~10重量%である。この範囲でポリエーテル鎖に対するグラフト効率が向上するからである。なお、有機過酸化物は、同時に、且つ、予めポリアミンポリエーテル化合物に混合することなく、別々に不飽和系カルボン酸(イ)に添加することが好ましいが、予めポリアミンポリエーテル化合物に添加しておくこともでき、また不飽和カルボン酸(イ)に添加しておくこともできる。

【0027】グラフト重合には、有機過酸化物と共に、有機過酸化物の分解触媒や、還元性化合物を併用してもよい。

【0028】有機過酸化物の分解触媒としては、例えば塩化リチウム、臭化リチウム等のハロゲン化金属; 酸化チタン、二酸化ケイ素等の金属酸化物; 塩酸、臭化水素酸、過塩素酸、硫酸、硝酸等の無機酸の金属塩; ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ラク酸、イソラク酸、安息香酸等のカルボン酸、その他のエステルおよびその金属塩; ピリジン、インドール、イミダゾール、カルバゾール等の複素環アミンおよびその誘導体を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0029】還元性化合物としては、フェロセン等の有機金属化合物; ナフテン酸鉄、ナフテン酸銅、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸マンガン等の鉄、銅、ニッケル、コバルト、マンガン等の金属イオンを発生できる無機化合物; 三フッ化ホウ素エーテル

付加物、過マンガン酸カリウム、過塩素酸等の無機化合物; 二酸化硫黄、亜硫酸塩、硫酸エステル、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、スルホキシ酸塩、ベンゼンスルフィン酸とその置換体、パラトルエンスルフィン酸等の環状スルフィン酸の同族体の硫黄含有化合物; オクチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、メルカプトエタノール、 α -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸、チオプロピオン酸、 α -チオプロピオン酸ナトリウムスルホプロピルエステル、 α -チオプロピオン酸ナトリウムスルホエチルエステル等のメルカプト化合物; ヒドラジン、 β -ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシアミン等の窒素含有化合物; ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、イソバレリアンアルデヒド等のアルデヒド類; アスコルビン酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0030】(c) 酸性触媒

また、グラフト重合の際には、有機スルホン酸化合物、リン酸化合物および無機酸から選ばれた少なくとも1種の酸性触媒を使用することができる。かかる酸性触媒は、ポリアミンポリエーテル化合物へのグラフト率を向上させ、得られるグラフト重合体の分散能を向上させることができる。有機スルホン酸化合物としては、例えばメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、オクタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸; ベンゼンスルホン酸、ベンゼンジスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、ナフタレンジスルホン酸等の芳香族スルホン酸; クロロベンゼンスルホン酸、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸(ナフチオン酸)、2-ナフチルアミン-1-スルホン酸(トピアス酸)、1-ナフチルアミン-8-スルホン酸(ベリ酸)、ガンマ酸(γ 酸)、2-アミノ-5-ナフトール-7-スルホン酸(ジェー酸)、m-アミノベンゼンスルホン酸(メタニル酸)、1-ナフチルアミン-3, 6, 8-トリスルホン酸(コッホ酸)、トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の枝置換基を有する芳香族スルホン酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

【0031】リン酸化合物としては、例えば、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ポリリン酸、メタリン酸、ピロリン酸、リン酸メチル、リン酸エチル、リン酸プロピル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸ドデシル、リン酸ステアリル、リン酸フェニル、リン酸ジメチル、リン酸ジエチル、リン酸ジプロピル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、リン酸ジドデシル、リン酸ジステアリル、リン酸ジフェニルなどを挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。

【0032】無機酸としては、例えば、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、化塩素酸、亜塩素

酸、次亜塩素酸、過ヨウ素酸、硫酸、発煙硫酸、亜硫酸、硝酸、発煙硝酸、マンガン酸、過マンガン酸、クロム酸、重クロム酸等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用してもよい。

【0033】酸性触媒の使用量に特に制限はないが、不飽和単量体の、好ましくは0.05~20重量%、特に好ましくは0.1~15重量%である。0.05重量%を下回ると未反応のポリアミンポリエーテル化合物が多量に残存し、その一方20重量%を越えると、添加量に見合った効果が発揮されないことがあるからである。酸性触媒は、ポリアルキレンポリエーテル化合物に添加しておくこともできるが、不飽和カルボン酸系単量体(イ)に添加することもできる。

【0034】(d) グラフト重合反応

グラフト重合は実質的に無溶媒で行われることが好ましい。但し、反応系全体の20重量%以下の溶媒を使用してもよい。反応系の粘度が高い場合は少量の溶媒を用いる方が好ましいときもあるからである。溶媒は添加後に留去してもよい。なお、溶媒量を反応系全体の20重量%としたのは、これを越えると、不飽和カルボン酸系単量体(イ)等のグラフト率が低下することがあるからである。

【0035】上記溶媒としては特に制限はないが、使用される単量体の溶媒への連鎖移動定数が可能な限り小さいものや、常圧下で反応に用いることができる沸点80℃以上のものなどが好ましい。このような溶媒としては、例えばイソブチルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類；エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のジエーテル類；酢酸、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、エチレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルの酢酸エステル等の酢酸系化合物などを挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することもできる。上記アルコールおよびジエーテル類のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を挙げることができる。

【0036】グラフト重合の温度は80~160℃であることが好ましく、さらに好ましくは90~160℃である。80℃未満の場合はグラフト重合が進行しにくく、不飽和単量体のグラフト率が低下する傾向がある。その一方、160℃を超える温度では、ポリアミンポリエーテル化合物および得られるグラフト重合体の熱分解が起こるおそれがある。

【0037】グラフト重合の際には、ポリアミンポリエーテル化合物の一部または全量を初期に反応系に仕込む

ことが好ましい。不飽和単量体として、不飽和カルボン酸系単量体(イ)の中からマレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸より選ばれる1つの単量体(A)と(メタ)アクリル酸とを併用する場合には、単量体(A)のうちの半量以上と酸性触媒とを予めポリアミンポリエーテル化合物に混合し、80℃以上に加熱した後、加熱した混合物に残部の不飽和カルボン酸系単量体(イ)または併用する他の単量体(ロ)を有機過酸化物と別々に添加してグラフト重合することが好ましい。この方法によれば得られるグラフト重合体の分子量を容易に調整することができるからである。

【0038】(4) グラフト重合体

本発明のグラフト重合体は、上記方法により製造されるが当該方法に制限されるものではない。本発明のグラフト重合体は、ポリアルキレンイミン、ポリエーテルおよび不飽和単量体の重合体とからなる。ポリアルキレンイミンに含まれる活性水素含有アミノ基に対し、当該アミノ基の活性水素1モルに対して、2~500モル、より好ましくは5~300モル、特に好ましくは20~200モルのアルキレンオキシドからなるポリエーテルが付加する。この範囲で、セメント添加剤などとして、優れた分散性等を発揮し得るからである。また、当該ポリエーテル鎖には、不飽和単量体の重合体が付加することを特徴とする。

【0039】このグラフト重合体は、そのまま水やアルコール等の溶剤に溶解して以下の用途に使用することもできるが、慣用方法により、塩基を添加してカルボン酸の塩に変換して使用してもよい。塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、炭酸リチウム等のアルカリ金属やアルカリ土類金属の炭酸塩；アンモニア、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアミン類を挙げることができ、これらが一種または二種以上使用されてもよい。溶剤としては水が好ましい。従って、本発明のグラフト重合体には、未中和、部分中和、完全中和のものも含まれるものとする。

【0040】上記方法により得られるグラフト重合体は、純度が高い。本発明のグラフト重合体としては、重量平均分子量が1,000~1,000,000、より好ましくは3,000~500,000、特に好ましくは5,000~200,000である。また、重量平均分子量/数平均分子量は、1~10、より好ましくは1~8、特に好ましくは、1~5である。この範囲で、セメント分散剤、スケール防止剤、洗剤組成物等として、特に優れた特性を発揮し得るからである。なお、構造上同一性を有すれば、他の方法によって製造されたものも本発明のグラフト重合体に含まれるものとする。

【0041】(5) 用途

発明のグラフト重合体はそのままの形態で、またグラフト重合体反応生成物が溶液である場合には、溶媒を留去しもしくは留去せずそのまま溶液の形態でセメント添加剤として使用することができる。本発明のグラフト重合体は純度が高く分散能が高い。従ってセメント添加剤やスケール防止剤や液体、粉末の染剤用ビルダー、工業用洗浄剤、添加剤、無機顔料分散剤、有機顔料分散剤、有機・無機固定粒子分散剤、製紙用助剤、CWM用分散剤、発泡剤、泡強化剤、相溶化剤、可溶化剤、防錆剤、乳化剤、染色用助剤等の用途に好ましく用いることができる。その他、冷却水系、ボイラー系、海水淡水化装置、バルブ蒸解釜、黒液濃縮釜等のスケール防止の水処理剤、繊維の染色助剤、漂白剤、ソービング剤、製錬助剤や繊維の帯電防止助剤等の繊維処理剤、ロジン系サイズ剤の分散剤、泥水調製剤等に使用することができる。

【0042】(6)セメント添加剤

本発明のグラフト重合体並びにグラフト重合体反応生成物は、そのままセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、乾燥収縮低減剤、消泡剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、強度増進剤、硬化促進剤、急結剤等のセメント添加剤として使用することができる。また、他の公知のセメント添加剤と組み合わせて使用してもよく、このような公知のセメント添加剤としては、例えばセメント分散剤、空気連行剤、セメント湿潤剤、膨張剤、防水剤、遅延剤、急結剤、水溶性高分子物質、増粘剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、硬化促進剤、および消泡剤などを挙げることができる。

【0043】(7)セメント組成物

本発明のセメント組成物は、セメントと本発明のセメント分散剤とを含有することを特徴とする。セメント分散剤は、上記セメント100重量部に対し0.01~2.0重量%、好ましくは0.02~1.0重量%含有することが好ましい。本発明のセメント分散剤が上記範囲を満たすように配合されて調製されたセメント組成物では、例えば、スランプ保持時間がはるかに向上するほか、単位水量の低減、コンクリートの強度の増大、およびモルタルまたはコンクリートの耐久性の向上などの各種の好ましい諸効果がもたらされる。セメント組成物に配合し得るセメントとしては特に制限されるものでなく、例えば、ポルトランドセメント、アルミナセメント、ビーライト高含有セメント、各種混合セメントなどの水硬セメントが挙げられる。本発明のセメント組成物に水を添加すれば、セメントペーストが得られ、これに細骨材である砂や粗骨材である小石を配合して、モルタルやコンクリートを調製することができる。これらセメント組成物に配合し得る細骨材および粗骨材においても特に制限されるものでなく、現在使われている数多くの種類の細骨材および粗骨材から適宜選択して使用することができる。また、セメント組成物中への細骨材および

粗骨材の配合量等に関しても特に制限されるものでなく、使用する材料等に応じて、当業者により適宜決定され得るものである。

【0044】(8)スケール防止剤

本発明のグラフト重合体並びにグラフト重合体反応生成物は、スケール防止剤として使用することができる。特に、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、亜硫酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、リン酸亜鉛、水酸化亜鉛、塩基炭酸亜鉛、ケイ酸塩、シリカ鉄等のスケール防止に有効である。

【0045】本発明のグラフト重合体は、そのままスケール防止剤として用いる他、必要に応じてリン系化合物、アクリル酸重合体(塩)、マレイン酸重合体(塩)、アクリル酸/3-アリロキシ-1, 2-アロバンジオール共重合体、アクリル酸/2-アリロキシ-1, 2-アロバンジオール共重合体、アクリル酸/2-ヒドロキシ-3-アリロキシ-1-アロパンスルホン酸共重合体、アクリル酸/マレイン酸共重合体、アクリル酸/アリルアルコール共重合体、アクリル酸/ヒドロキシメタクリレート共重合体、マレイン酸/エチレンスルホン酸共重合体、マレイン酸/スチレン共重合体、マレイン酸/ペンテン共重合体、マレイン酸/アリルアルコール共重合体、マレイン酸/エチレン共重合体、マレイン酸/ブタジエン共重合体、アスパラギン酸系重合体、グリオキシル酸系重合体等のカルボキシル基含有低分子量ポリマー；有機酸スルホン酸；トリポリリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム等の無機ポリリン酸塩；ニトリロトリメチレンスルホン酸、ヒドロキシエチリデンジスルホン酸、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸、ホスホノブタントリカルボン酸等のホスホン酸；亜鉛、クロム、マンガン等の金属塩；防蝕剤；防藻剤；防腐剤；抵カビ剤；抵菌剤；スライムコントロール剤；エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、ヒドロキシイミノジコハク酸(HIDS)、イミジコハク酸(IDS)、クエン酸等のキレート剤；清缶剤；脱酸素剤；スラッジ分散剤；キャリオーバー防止剤等のうちの1種または2種以上等を添加してスケール防止剤とすることもできる。

【0046】本発明のスケール防止剤は、冷却水系、ボイラー系、海水淡水化処理装置、バルブ蒸解釜、黒液濃縮釜等の水系にそのまま添加すればよいが、スケール防止剤が、上記グラフト重合体以外の成分を含有する場合には、別々に添加することもできる。また、水系にスケール防止剤を添加する際、リン酸系化合物または亜鉛と併せて添加することが好ましい。水系の流路として用いる鉄等の配管の腐食を防ぎ、スケールの付着も防ぐという両方の効果を高めることができるためである。リン酸系化合物としては、重合リン酸(塩)、リン酸(塩)、

15

ホスホン酸(塩)類などを、亜鉛としては、硝酸亜鉛、リン酸亜鉛、塩化亜鉛などを挙げることができる。本発明のスケール防止剤は、リン酸系化合物または亜鉛塩と合計で、1~100ppm、特に0.5~50ppm添加することが好ましい。

【0047】(9) 洗剤組成物

本発明の洗剤組成物は、界面活性剤と本発明のグラフト重合体もしくはその塩またはグラフト重合反応生成物を含んでなる組成物である。この洗剤組成物は、最終製品である洗剤でもよく、その中間製品であってもよい。

【0048】洗剤組成物に用いられる界面活性剤としては、アニオン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができ、これらの1種または2種以上を併用することができる。

【0049】アニオン系界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、 α -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0050】ノニオン系界面活性剤としては、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコシド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等を挙げることができる。

【0051】カチオン系界面活性剤としては、例えば、第4アンモニウム塩等を挙げることができる。

【0052】両性界面活性剤としては、例えば、カルボキシル型またはスルホバタイン型両性界面活性剤等を挙げることができる。

【0053】本発明の洗剤組成物に用いられる界面活性剤の配合割合については、特に限定はないが、界面活性剤中10~60重量%が好ましく、15~50重量%が更に好ましい。界面活性剤の配合割合が10重量%未満であると、油污れ等に対する洗浄力が低下する虞れがある。他方、60重量%を越えると、経済的に不利になるおそれがある。

【0054】洗浄組成物に用いられるグラフト重合体またはその塩の配合割合については特に限定はないが、洗剤組成物中、0.1~60重量%が好ましく、3~30重量%が更に好ましい。本発明のグラフト重合体またはその塩の配合割合が、0.1重量%未満であると、洗浄力が低下し、再汚染や黄ばみが発生する虞れがある。他方、60重量%を越えると、経済的に不利になるおそれがある。

16

【0055】本発明にかかる洗剤組成物は、上記グラフト重合体またはその塩および界面活性剤以外に、必要に応じてプロテアーゼ、(アルカリ)リパーゼ、(アルカリ)セルラーゼ等の酵素；蛍光剤；漂白剤；香料等のその他の成分を含有してもよく、これらのその他の成分は1種または2種以上を使用することができる。

【0056】洗剤組成物が酵素を含有する場合には、酵素としてはアルカリ洗浄液中で活性が高いアルカリリパーゼやアルカリセルラーゼが好ましい。また、酵素の配合割合は、洗剤組成物中0.01~5重量%が好ましい。酵素の配合割合が0.01重量%未満であると、十分な洗浄性能を発揮できないことがある。他方、5重量%を越えると、経済性が低下する虞れがある。なお、本発明の洗剤組成物は、液体であるか粉末を含む個体であるかを問わない。

【0057】

【実施例】以下、実施例をあげ、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれだけに限定されるものではない。なお、例中、特にことわりのない限り、「%」は重量%を、また、「部」は重量部を表すものとする。

【0058】実施例1(グラフト重合体の調製)

攪拌機、滴下装置、還流冷却器、温度計、窒素導入管を備えた反応釜にポリエチレンイミン(数平均分子量2000)中の全ての活性水素にエチレンオキサイドが平均各5モル付加したポリエチレンオキシド付加ポリエチレンイミン化合物194.0g、マレイン酸14.0gを入れ、130℃で均一に溶解した。アクリル酸20.2gと α -ブチルベンゾイルペルオキサイド3.4gを2時間かけて、それぞれ異なる滴下装置より液面に直接滴下し、さらに2時間攪拌した。室温まで冷却した後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて、PH8、固形分40%に調整し、グラフト重合体の水溶液を得た。この水溶液をグラフト重合体A水溶液とし、これに含まれるグラフト重合体をグラフト重合体Aとする。グラフト重合体Aの数平均分子量は4,800であり、重量平均分子量は16,000であった。

【0059】エチレンオキサイドの平均付加モル数を5モルから35モルに変更した以外は上記と同様に操作して、グラフト重合体B水溶液およびグラフト重合体Bを得た。このグラフト重合体Bの数平均分子量は9,500であり、重量平均分子量は39,000であった。

【0060】実施例2(セメント分散性試験)

実施例1で得たグラフト重合体A、Bをセメント添加剤として使用し、セメントの分散性を試験した。

【0061】普通ポルトランドセメント(秩父小野田社製)400部、豊浦標準砂800部、実施例1のグラフト重合体A水溶液を7.5部(普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体A0.75重量%)を水で240部に希釈したものを、モルタルミキサーで3分間混練しモルタルを得た。得られたモルタルについて、下記

測定方法によりフロー値、空気量、分離水量を測定し、セメント分散性を評価した。また、実施例1のグラフト重合体B水溶液を5部（普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体B 0.50重量%）使用して、上記と同様に操作した。結果を表-1に示す。尚、表-1中の添加量は、セメントに対するセメント添加剤の重量%である。

【0062】(1) フロー値：水平なテーブルに置いた直径50mm、高さ50mmの中空円筒にモルタルを詰め、円筒を静かに垂直に持ち上げた後テーブルに広がったモルタルの直径を2方向について測定し、この平均をフロー値とした。

(2) 空気量：得られたモルタルの容積、重量および用いた材料の比重から空気量を算出した。

(3) 分離水：得られたモルタルを、500mlのメスシリンダーに500ml充填し、30分間静置した後にモルタル表面に発生した分離水の量を測定し、全体のモルタル量に占める分離水の割合を求めた。

(4) 分子量測定：グラフト重合体の重量平均分子量および数平均分子量は、GPCによるポリエチレングリコール換算で測定した。

【0063】比較例1

セメント添加剤として実施例1のグラフト重合体Aに代えて、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物と空気連行剤（山宗化学製「ヴィンソル」）とを表-1に示す配*

		添加量 wt %	フロー値 mm	空気量 %	分離水量 %
実施例2	グラフト重合体A	0.75	106	11.8	なし
実施例2	グラフト重合体B	0.5	108	10.0	なし
比較例1	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.00	102	12.3	*1
	空気連行剤	0.40			
比較例2	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.20	109	0.8	2.2
比較例3	グラフト重合体C	1.50	108	10.0	*1

*1：表面に少量の分離水が生じた。

【0067】実施例3（リン酸カルシウムのスケール防止テスト）

200ccの蓋付きガラス容器へ、純水164g、0.1%リン酸水素ナトリウム12水和物水溶液10ml、0.73%塩化カルシウム2水和物水溶液10ml、0.1%の実施例1のグラフト重合体A水溶液6ml、0.2%炭酸水素ナトリウム水溶液10mlを加え、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH8.5に調整した。ガラス容器に蓋をし、50℃、10Hrの条件で静置した。その後流水で15分間冷却後、0.45ミクロンのメンブランフィルターでろ過し、ろ液のリン濃度をICP分析により測定した。グラフト重合体Aを入れていない系についても同様の測定を行い、下記の計算方法により、リン酸カルシウムのスケール抑制率を求※50

* 合量で使用した以外は、実施例2と同様に操作してモルタルを得た。得られたモルタルについて実施例2と同様にフロー値、空気量および分離水量を測定した。結果を表-1に示す。

【0064】比較例2

セメント添加剤として実施例1のグラフト重合体Aに代えて、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を表-1に示す配合量で使用した以外は実施例2と同様に操作してモルタルを得た。得られたモルタルについて実施例2と同様にフロー値、空気量および分離水量を測定した。結果を表-1に示す。

【0065】比較例3

実施例1のポリエチレンイミンに代えてオクチルジエチレントリアミンを使用し、オクチルジエチレントリアミンの全ての活性水素にエチレンオキシドを平均各5モル付加させた以外は、実施例1のグラフト重合体Aと同様にグラフト重合体C水溶液およびグラフト重合体Cを得た。このグラフト重合体C水溶液15部（普通ポルトランドセメントに対してグラフト重合体C 1.50重量%）を使用し、上記と同様に操作した。結果を表-1に示す。尚、表-1中の添加量は、普通ポルトランドセメントに対するセメント添加剤の重量%を示す。

【0066】

【表1】

※めた。結果を表-2に示した。

【0068】

【数1】リン酸カルシウムスケール抑制率 = $\{ (\text{グラフト重合体測定値} - \text{グラフト重合体抜き測定値}) / (10 - \text{グラフト重合体抜き測定値}) \} \times 100\%$

実施例4（水酸化亜鉛のスケール防止テスト）

200ccの蓋付きガラス容器へ、純水160g、0.04%硝酸亜鉛6水和物水溶液10ml、0.73%塩化カルシウム2水和物水溶液10ml、0.1%の実施例1のグラフト重合体A水溶液10ml、0.2%炭酸水素ナトリウム水溶液10mlを加え、0.1N水酸化ナトリウム水溶液を用いてPH8.5に調整した。ガラス容器に蓋をし、50℃、10Hrの条件で静置した。その後流水で15分間冷却後、0.45ミクロンのメン

プランフィルターでろ過し、ろ液の亜鉛濃度をICP分析により測定した。グラフト重合体Aを入れていない系についても同様の測定を行い、下記の計算方法により、リン酸カルシウムのスケール抑制率を求めた。結果を表-2に示した。

【0069】

*

	リン酸カルシウム スケール抑制剤	水酸化亜鉛 スケール抑制率
実施例1のグラフト重合体A	68%	57%
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	7%	2%

【0071】実施例5（洗剤組成物の調製）

実施例1のグラフト重合体A 20部、ゼオライト 20部、炭酸ナトリウム 20部およびケイ酸ナトリウム 10部を混合して、これに直鎖アルキル（炭素数12～16）、ベンゼンスルホン酸ナトリウム（LAS） 20部および1級アルコール（炭素数12～16）硫酸ナトリウム（AS） 10部を混ぜて、洗浄組成物とした。

【0072】実施例6（洗浄性試験および再汚染性試験）

実施例5で得た洗浄組成物を用いて、洗浄性試験および再汚染性試験を行い、洗浄率および再汚染率を測定した。これらの結果を表-3に示す。

【0073】ミリスチル酸 8.3部、カレイン酸 8.3部、トリスチアリン 8.3部、トリオレイン 8.3部、ステアリン酸コレステロール 1.1部、パラフィンワックス（融点48～50℃） 5.5部、スクワレン 5.5部、コレステロール 4.4部、カーボンブラック 0.6部およびクレイン 49.7部からなる人工汚垢を調製し、この人工汚垢を四塩化炭素に溶解および分散させる汚垢浴に、木綿布（本油化学協会指定綿布60番）を浸漬した後、この木綿布を乾燥し、10cm×10cmの布片に裁断した。これらの布片のうち反射率36～40%の範囲のものを汚染布とし、木綿布を汚垢浴に漬けずに10cm×10cmの大きさに裁断したものを未汚染布とした。汚染布の反射率も測定した後、以下の洗浄性試験および再汚染性試験に用いた。

【0074】（1）洗浄性試験；洗剤組成物の濃度が0.133%になるように、25℃、4°DHの水1000mlに洗浄組成物を加えてなる洗浄液に、試験布（汚染布5枚および未汚染布5枚）を入れ、Terg-O-Tometerを用いて、100rpmの回転数で10分間洗浄した。その後3分間すすぎを行い、試験布を脱水し、乾燥させて、その反射率を測定した。洗浄率は、下式に従って算出した。

【0075】

【数3】洗浄率（%）＝{(洗浄前の汚染布の反射率－洗浄後の反射率) / (洗浄前の汚染布の反射率－洗浄前の未汚染布の反射率)} × 100

*【数2】水酸化亜鉛スケール抑制率＝{(グラフト重合体測定値－グラフト重合体抜き測定値) / (5-グラフト重合体抜き測定値)} × 100%

【0070】

【表2】

※（2）再汚染性試験；上記洗浄性試験で、汚染布については新しい物に取り替え、未汚染布については同じ物を使用して、洗浄性試験を5回を行い、5回洗浄後の未汚染布の反射率を測定した。再汚染率は、下式に従って算出した。

【0076】

【数4】再汚染率（%）＝{1－(5回洗浄後の未汚染布の反射率－洗浄前の未汚染布の反射率)} × 100

比較例4

実施例5において、グラフト重合体Aを用いない以外は、実施例5と同様にして洗浄組成物を得た。得られた洗浄組成物0.1部を水2000部に添加して、洗濯液を調製した。この洗濯液の蛍光強度は100であった。このような低い蛍光強度では、検量線を作成して、定量することは困難である。

【0077】得られた洗浄組成物を実施例6と同様に評価した。その結果を表-3に示す。

【0078】

【表3】

	実施例6	比較例4
実施例1のグラフト重合体A	10	—
ゼオライト	20	20
炭酸ナトリウム	20	20
ケイ酸ナトリウム	10	10
界面活性剤	LAS	20
	AS	10
洗浄率（%）	83	57
再汚染率（%）	1.2	9.5

【0079】結果

表-1から、本発明のグラフト重合体をセメントに添加すると、従来品であるナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物の60～75重量%の添加量で、同一のフロー値を得ることができ、減水性能が極めて高いことが分かった。特に、ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を単独で用いた系では、添加量の増加と共にフロー値も増加

21

するが、その反面で材料分離が起こり、モルタル表面に分離水が浮いてくるため不適當であった。表-2から、本発明のグラフト重合体を用いてスケール防止能を評価したところ、従来のナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物を使用した場合と比較して、リン酸カルシウムのスケールを9倍以上、および水酸化亜鉛のスケールを28倍以上抑制し、そのスケール防止性能は極めて高かった。表-3から、本発明のグラフト重合体を界面活性剤と共に配合し、洗剤組成物として使用すると、洗浄率が

22

高く、しかも再汚染率がく、洗剤組成物として極めて優れた性能を有することがわかった。

【0080】

【発明の効果】本発明によれば、新規なグラフト重合体が提供される。本発明のグラフト重合体の製造方法によれば、グラフト効率の高いグラフト重合体が提供される。このため当該グラフト重合体は、セメント添加剤として優れた分散能を示し、スケール防止剤および洗剤組成物等としても有用である。

フロントページの続き(51)Int. Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 4 B 103:40

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269239

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.Cl.

C08F283/06
C02F 5/10
C04B 24/26
C09K 3/00
C11D 3/37
// C04B103:40

(21)Application number : 10-070695

(71)Applicant : NIPPON SHOKUBAI CO LTD

(22)Date of filing : 19.03.1998

(72)Inventor : HIRATA TAKESHI
TANAKA HIROMICHI
NAGARE KOICHIRO

(54) GRAFT POLYMER AND PREPARATION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a graft polymer which is useful as a cement additive, etc., having a high workability, a cement additive and a preparation process of a graft polymer.

SOLUTION: A graft polymer is obtained by addition polymerizing an alkylene oxide with an active hydrogen-containing amino group contained in a polyalkylenimine, wherein the amount of the alkylene oxide is more than the equiv. of the active hydrogen of this amino group, and then graft polymerizing the obtained polyamine polyether compound with an unsaturated monomer. Also, the graft polymerization is preferably carried out with substantially no solvent using an acidic catalyst. The obtained graft polymer is highly graft polymerizable, has a high cement dispersibility, is used as a cement additive and may be added to a cement composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than

the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the manufacture method of a graft polymer more useful as a cement additive, a scale inhibitor, etc. in a detail, the cement additive which consists of these, a cement constituent, a detergent constituent, and a graft polymer about a new graft polymer.

[0002]

[Description of the Prior Art] In an engineering-works construction site, structure material, a foundation, a bridge wall, etc. are used for multiple purposes, and the amount used also has much cement paste which cement was used abundantly and added water with cement, mortar which mixed to this the sand which is a fine aggregate, and concrete which mixed the pebble further. This cement paste, mortar, and concrete generate intensity through condensation and hardening by the hydration reaction of cement and water. therefore, workability falls with the time progress after water addition, and, generally this phenomenon is called slump loss with freshly mixed concrete -- having -- **** -- the unit in a cement paste -- in the low thing of amount of water, a slump loss becomes large on the other hand -- an improvement of workability sake -- the unit in freshly mixed concrete -- if amount of water is made to increase, a result which causes the on-the-strength fall of concrete etc. will be brought Then, although various additives are developed for improvement in an improvement of the workability at the time of freshly-mixed-concrete construction, or the endurance of concrete, a ligninsulfonic-acid system has dispersion in a water-reducing effect, and if the dispersant which consists of a gluconic acid, glucoheptonic acid, etc. does not use a lot of additives for acquiring a high fluidity, hardening delay and poor hardening produce it. moreover, the concrete admixture to which a copolymer with a polyalkylene glycol monochrome (meta) acrylic-ester system monomer, an acrylic-acid system monomer, etc. contains poly (acidic-group content substituent) polyethyleneimine in JP,6-99169,B at JP,59-18338,B,-- moreover, the compound which added the ethylene nature unsaturation dicarboxylic acid etc. to the polyether compound which contains an ethyleneoxide at a specific rate in JP,7-53645,A and JP,8-208769,A -- respectively -- as a dispersant etc. The useful purport is indicated. However, development of development of the cement additive which has the further excellent performance, the graft polymer which has such a property, and its manufacture method is called for for the purpose of improvement in workability, and improvement in physical properties.

[0003] The high molecular compound which, on the other hand, has a hydrophilic radical and a lipophilic group in a molecule is useful as a detergent, a scale inhibitor, a defoaming agent, etc. For example, the example which uses the graft polymer which added the ethylene nature unsaturated carboxylic acid to cation nature polyalkylene-oxide addition products, such as a monoamine which has 1-5 basic nitrogen atoms, and polyamine, and the graft polymer which carried out the polymerization of the acrylic acid to the polyether compound only containing one nitrogen atom for JP,59-62614,A as a gray-ized inhibitor in a detergent is indicated. However, a cleaning effect etc. is not yet enough.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of repeating research wholeheartedly about various graft polymers, this invention persons found out that the dispersibility excellent in the graft polymer which added polyalkylene oxide to the polyalkylene imine and added the unsaturation monomer etc. further, the scale prevention effect, etc. could be demonstrated, and completed this invention.

[0005] That is, this invention offers the graft polymer which carries out the addition polymerization of the alkylene oxide exceeding the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine, is made to carry out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound subsequently obtained, and is obtained. Moreover, the aforementioned graft polymer characterized by the aforementioned unsaturation monomer containing a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) is offered. Moreover, the aforementioned graft polymer to which the aforementioned addition polymerization is characterized by being the addition polymerization of 1.01-500-mol alkylene oxide is offered.

[0006] Moreover, it is a graft polymer containing the polymerization object of a polyalkylene imine, a polyether, and an unsaturation monomer, and the graft polymer characterized by the polyether which becomes the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine from the alkylene oxide exceeding the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned adding is offered. Moreover, the graft polymer resultant which is made to carry out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide which exceeds the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine at the temperature of 80-160 degrees C, without using a solvent for the bottom of existence of organic peroxide substantially, and is obtained is offered.

[0007] Furthermore, the cement constituent characterized by containing the cement additive which consists of the aforementioned graft polymer or the aforementioned graft polymer resultant, or cement and the aforementioned cement additive is offered. Moreover, the scale inhibitor which consists of the aforementioned graft polymer or the aforementioned graft polymer resultant is offered. Moreover, the detergent constituent characterized by containing a surfactant, and the aforementioned graft polymer or the aforementioned graft polymer resultant is offered.

[0008] In addition, the manufacture method of the graft polymer characterized by carrying out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide which exceeds the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in polyalkylene polyamine at the temperature of 80-160 degrees C, without using a solvent for the bottom of existence of organic peroxide substantially is offered. Moreover, the manufacture method of the aforementioned graft polymer that the aforementioned unsaturation monomer is characterized by including a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) is offered.

[0009] Furthermore, it faces carrying out the graft polymerization of the unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) to a polyamine polyether compound, and the manufacture method of the aforementioned graft polymer characterized by carrying out graft polymerization to the bottom of existence of at least one sort of acid catalysts chosen from an organic sulfonic-acid compound, a phosphoric-acid compound, and an inorganic acid with organic peroxide is offered. Moreover, the manufacture method of the aforementioned graft polymer that the aforementioned polyalkylene polyamine is characterized by being a polyalkylene imine is offered.

[0010]

[Embodiments of the Invention] The manufacture method of the graft polymer of this invention is explained below.

(1) The polyalkylene polyamine used by the manufacture method of a polyalkylene polyamine this invention is a compound containing an alkylene machine and the amino group, and the first amino group, the second amino group, and the third amino group are contained in the amino group. For example, there are a compound which ethylenes, such as ethylenediamine, a diethylenetriamine, a

TORIECHIREN tetrapod amine, and a tetraethylenepentamine, combined by the amino group, and a polyalkylene imine. It is desirable to use a polyalkylene imine by the manufacture method of this invention.

[0011] A polyalkylene imine can carry out the polymerization of the alkylene imines, such as ethyleneimine, propyleneimine, 1, 2-butylene imine, 2, 3-butylene imine, 1, and 1-dimethyl ethyleneimine, by the conventional method, and can obtain them. In this invention, the polyalkylene imine which mixes two or more sorts of the above-mentioned alkylene imine besides the homopolymer of these alkylene imine, and is obtained and which consists of mixture of ethyleneimine and a propyleneimine, for example can be illustrated. Also in these, polyethyleneimine and a polypropylene imine are desirable. the [the first amino group which a bridge is constructed over a polyalkylene imine by three dimensions by the polymerization, and is usually an active hydrogen content amino group besides the third amino group in structure, and] -- 2 amino groups are contained as an average nitrogen atomic number of the polyalkylene imine used by the manufacture method of this invention, it is 4-3,000 -- desirable -- more -- desirable -- 6-1,500 -- it is 10-300 especially preferably moreover, the weight average molecular weight of a polyalkylene imine -- 100-100,000 -- desirable -- 200-50,000 -- it is 500-10,000 especially preferably It is because the graft polymer obtained can demonstrate the effect which was excellent as a cement additive, a scale inhibitor, etc.

[0012] (2) Carry out the addition polymerization of the alkylene oxide to the above-mentioned polyalkylene polyamine by the manufacture method of the addition this invention of the alkylene oxide to polyalkylene polyamine. The alkylene oxide which constitutes a polyether chain is combined exceeding the equivalent of the active hydrogen of the active hydrogen content amino group of polyalkylene polyamine.

[0013] As alkylene oxide, ethyleneoxide, propylene oxide, isobutylene oxide, 1-butene oxide, 2-butene oxide, trimethylethylene oxide, tetramethylen oxide, tetramethyl ethyleneoxide, butadiene monochrome oxide, octylene oxide, styrene oxide, 1, and 1-diphenylethylene oxide etc. can be illustrated. In this invention, although the polyether chain homopolymerized these one sort, a random polymerization or the thing which was made to carry out block polymerization and was obtained is sufficient as it in others and two sorts or more. the others, the ethyleneoxide, and propylene oxide which were obtained by a desirable polyether chain homopolymerizing an ethyleneoxide and propylene oxide by this invention -- a random polymerization -- or block polymerization is carried out [object]

[0014] although there will be especially no limit if the number of addition polymerization of the alkylene oxide made to add to the active hydrogen content amino group of polyalkylene polyamine exceeds 1 to one active hydrogen of the amino group concerned -- desirable -- 1.01-500 -- more -- desirable -- 2-500 -- further -- desirable -- 5-300 -- it is 20-200 especially preferably

[0015] moreover -- although there is especially no limit in the weight average molecular weight of the compound (henceforth a "polyamine polyether compound") obtained -- desirable -- 1,000-1,000,000 -- more -- desirable -- 3,000-500,000 -- it is 5,000-200,000 especially preferably The graft polymer of this invention is considered to be what demonstrates a powerful cement dispersion effect by adsorption to the cementicle child by the polycarboxylic acid of the hydrophilic property which carried out graft polymerization to the polyamine polyether which is a cement distribution machine, and this, and the graft polymer which can demonstrate the dispersion power which was excellent in the above-mentioned range is obtained. In addition, when the polyamine polyether compound which corresponds above is marketed, these marketing article can also be used as a raw material.

[0016] Moreover, in this invention, the derivative of a polyether compound and others shall also be included in the above-mentioned polyamine polyether compound. The bridge formation object which the cross linking agent which has two or more bases, such as an end group conversion object which changed the end functional group of a polyether, for example, and a polyamine polyether compound, a carboxyl group and an isocyanate machine, an amino group, a halogen machine, is made to react as such a derivative, and is acquired can be mentioned. As an end group conversion object, that which esterified the hydroxyl group of at least one or more ends of the above-mentioned polyamine polyether compound by dicarboxylic acids, such as a fatty acid of the carbon numbers 2-22, such as an acetic acid and an

acetic anhydride, and its acid anhydride, a succinic acid, a succinic anhydride, and an adipic acid, can be illustrated.

[0017] The active hydrogen content amino group of polyalkylene polyamine can be made to add alkylene oxide etc. to the bottom of existence of a reaction catalyst in this invention. Any of the coordination polymerization using what especially a limit does not have about a reaction catalyst and combined metal alkoxides, such as cationic polymerization and (c) aluminum using the halogenide of anionic polymerization and the (b) metal using strong bases, such as a hydroxide of alkali metal, such as the (a) sodium hydroxide, a potassium hydroxide, and a lithium hydroxide, or an alcoholate, or an alkylamine as a base catalyst, and a semimetal, a mineral acid, an acetic acid, etc. as a catalyst, iron, and zinc, the alkaline earth compound, the Lewis acid, etc. are For example, to the polyalkylene polyamine 100 weight section of weight average molecular weight 100-10,000, addition of the alkylene oxide to polyalkylene polyamine etc. uses alkylene oxide 1,000 - the 5,000 weight sections, is the temperature of 100-200 degrees C, a pressure 2 - 10 kg/cm², and can be performed by making it react to the bottom of pressurization by making a potassium hydroxide into a reaction catalyst.

[0018] (3) As an unsaturation monomer used by the manufacture method of the graft polymerization (a) unsaturation monomer this invention of the unsaturation monomer to a polyamine polyether compound, a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) and other monomer (b)s are mentioned.

[0019] As unsaturated-carboxylic-acid system monomer (**), ethylene nature carboxylic acids, such as an acrylic acid (meta), a maleic acid, a fumaric acid, a maleic anhydride, an itaconic acid, a citraconic acid, and a crotonic acid, can be mentioned, and the ester which generates a carboxylic acid by hydrolysis is mentioned further.

[0020] As ester which generates a carboxylic acid by hydrolysis If it is ester of the above-mentioned unsaturated carboxylic acid, there will be especially no limit. For example, maleic-acid monomethyl, a maleic-acid dimethyl, maleic-acid monoethyl, The monochrome or diester of maleic acids, such as a diethyl maleate, and the fatty alcohol of carbon numbers 1-20; Fumaric-acid monomethyl, The monochrome or diester of fumaric acids, such as a fumaric-acid dimethyl, fumaric-acid monoethyl, and a fumaric-acid diethyl, and the fatty alcohol of carbon numbers 1-20; Citraconic-acid monomethyl, The monochrome or diester of citraconic acids, such as a citraconic-acid diethyl, and the fatty alcohol of carbon numbers 1-20; (meta) A methyl acrylate, An ethyl acrylate, a butyl acrylate (meta), acrylic-acid (meta) stearyl, (Meta) Acrylic-acid hydroxyethyl, (Meta) (Meta) ester [of acrylic acids (meta), such as acrylic-acid hydroxypropyl,]; -- amino alkyl (meta) acrylate [, such as dimethylaminoethyl (meta) acrylate,]; -- sulfoalkyl (meta) acrylate, such as 2-sulfoethyl (meta) acrylate It can mention. When using the above-mentioned ester, the process which understands some or all of an ester machine an added water part, and changes them into a carboxyl group may be needed after graft polymerization. Therefore, as a unsaturated-carboxylic-acid system monomer, this process is an unnecessary point and it is desirable to make an ethylene nature carboxylic acid indispensable.

[0021] In this invention, what produces ester by the above-mentioned ethylene nature carboxylic acid and hydrolysis is used independently, and also these two or more sorts can be mixed and used. In this invention, an acrylic acid (meta), a maleic acid, a fumaric acid, a maleic anhydride, When using together the ester which generates a carboxylic acid by any one or more sorts and hydrolysis of ethylene nature carboxylic acids, such as an itaconic acid, a citraconic acid, and a crotonic acid, the loadings When both whole quantity is made into 100-mol %, 30 - 95 % of the weight of ethylene nature carboxylic acids, It is desirable that it is 5 - 70 % of the weight of compounds which generate a carboxylic acid by hydrolysis, and it is desirable that it is [5-50 mol] % of compounds which generate a carboxylic acid especially by 50-95 mol % and hydrolysis of ethylene nature carboxylic acids. It is because dispersion power, such as cement of the graft polymer obtained, increases in this range.

[0022] As other monomer (**), amide group content monomer; vinyl acetate, such as an acrylamide (meta) and an acrylic (meta) acetyl amide, Vinyl esters, such as a propionic-acid vinyl, vinyl pivalate, a benzoic-acid vinyl, and a cinnamic acid vinyl; Ethylene, alkenes monomers [, such as a propylene,]; -- styrene, a styrene sulfonic acid, etc. are aromatic -- vinyl system monomer; vinyltrimetoxysilane -- Trialkyl oxyisilyl machine content vinyl system monomers, such as a vinyl ethoxy silane, Silicon content

vinyl system monomers, such as gamma-(methacryloyl oxypropyl) trimethoxysilane; Maleimide, Methyl maleimide, an ethylmaleimide, propyl maleimide, butylmaleimide, Octyl maleimide, dodecyl maleimide, stearyl maleimide, Nitrile-group content vinyl system monomers [, such as maleimide derivative; (meta) acrylonitrile], such as phenyl maleimide and cyclohexyl maleimide; (meta) Aldehyde-group content vinyl system monomer; 2-acrylamide-isobutane sulfonic acids, such as an acrolein, An allyl-compound sulfonic acid, a vinyl sulfonic acid, a styrene sulfonic acid, (Meta) Sulfonic group content monomers, such as a 2-hydroxy-3-butene sulfonic acid and sulfoethyl (meta) acrylate; Hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxyalkyl (meta) acrylate compounds, such as hydroxypropyl (meta) acrylate; The methyl vinyl ether, Alkyl vinyl ether, such as ethyl vinyl ether; the functional-group content monomers of others, such as a vinyl chloride, a vinylidene chloride, an allyl chloride, and an allyl alcohol; vinyl pyrrolidone, can be mentioned. In this invention, these one sort or two sorts or more can be mixed and used as other monomer (b)s.

[0023] By the manufacture method of this invention, use only a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), only other monomer (b)s are used, and also a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) and other monomer (b)s may be used together. When using both together, they are 70 - 95 % of the weight of (b)s, and 5 - 30 % of the weight of (b)s especially preferably 50 - 95 % of the weight of (b)s, and 5 - 50 % of the weight of (b)s. It is because the graft polymer which is excellent in this range at the dispersibility and slurry prevention ability of cement etc. is obtained.

[0024] (b) A radical initiator can be used for the graft polymerization to the polyamine polyether compound of the organic peroxide above-mentioned unsaturation monomer, and especially organic peroxide is desirable.

[0025] As organic peroxide, for example Methyl ethyl ketone peroxide, Cyclohexanon peroxide, 3 and 3, 5-trimethyl cyclohexanone peroxide, Methylcyclohexanone peroxide, methyl acetoacetate peroxide, Ketone peroxide, such as acetylacetone peroxide; t-butyl hydroperoxide, A cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, 2, 5-dimethyl hexane -2, 5-dihydro peroxide, 1, 1, 3 and 3, - tetramethyl butyl hydroperoxide, Hydroperoxide, such as 2-(4-methyl cyclohexyl)-propane hydroperoxide; G t-butyl peroxide, t-butyl cumyl peroxide, dicumyl peroxide, alpha, and alpha'-screw (tert-butyl peroxide) p-diisopropylbenzene, alpha and alpha'-screw (tert-butyl peroxide) p-isopropyl hexyne, 2, the 5-dimethyl -2, 5-di-tert-butyl peroxide hexane, 2, the 5-dimethyl -2, and the dialkyl peroxide of 5-di-tert-butyl peroxide hexyne-3 grade; Tert-butyl peroxide acetate, T-butyl peroxy laurate, t-butyl par oxybenzoate, Di-t-butyl peroxyisophthalate, 2, the 5-dimethyl -2, 5-JI (benzoylperoxy) hexane, T-butylperoxyisopropylcarbonate, t-butyl-par OSHIKI iso butyrate, T-butylperoxy perpivalate, t-butylperoxy neodecanoate, Cumil peroxy neodecanoate, tert-butyl peroxide-2-ethyl hexanonate, Tert-butyl peroxide - 3, 5, and 5-trimethyl cyclo hexanoate, t-butyl par oxybenzoate, t-butyl par oxymaleic acid, Cumyl peroxy octoate, t-hexyl peroxy pivalate, Peroxy ester, such as t-hexyl peroxy neo hexanoate and cumyl peroxy neo hexanoate n-butyl -4, 4-screw (tert-butyl peroxide) BAREETO, 2, and 2-screw (tert-butyl peroxide) butane, 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide) - 3, 5, and 5-trimethyl cyclohexane, Peroxy ketals, such as 1 and 1-screw (tert-butyl peroxide) cyclohexane, 2, and 2-screw (tert-butyl peroxide) octane; Acetyl peroxide, Isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, Rye roil peroxide, 3 and 3, 5-trimethyl cyclohexa noil peroxide, SAKUSHI nick acid peroxide, benzoyl peroxide, 2, 4-dichlorobenzoyl peroxide, m-toluy l peroxide, Diacyl peroxide, such as dibenzoyl peroxide; G isopropyl peroxy dicarbonate, Di-2-ethylhexylperoxycarbonate, di-n-propyl peroxy dicarbonate, Screw-(4-t-butyl cyclohexyl) peroxy dicarbonate, Dimyristyl peroxy dicarbonate, G methoxy isopropyl peroxy dicarbonate, JI (3-methyl-3-methoxy butyl) peroxy dicarbonate, Peroxy dicarbonate, such as G allyl-compound peroxy dicarbonate; Acetyl cyclohexyl sulfonyl peroxide, The organic peroxide of others, such as t-butyl PAOKI sialyl carbonate, is mentioned, and these one sort or two sorts or more can also be mixed and used.

[0026] Although especially a limit does not have the amount of the organic peroxide used, it is 0.1 - 10 % of the weight especially preferably 0.1 to 20% of the weight more preferably 0.01 to 30% of the weight to the total quantity of an unsaturation monomer. It is because the graft efficiency to a polyether chain improves in this range. In addition, although it is desirable to add to an unsaturation system

carboxylic-acid (b) separately as for organic peroxide, without mixing to a polyamine polyether compound being simultaneous and beforehand, it can also add to a polyamine polyether compound beforehand, and it can also be added to a unsaturated-carboxylic-acid (b).

[0027] In graft polymerization, you may use together the decomposition catalyst and reducing compound of organic peroxide with organic peroxide.

[0028] As a decomposition catalyst of organic peroxide, for example Halogenation metal; titanium oxide, such as a lithium chloride and a lithium bromide, Metallic oxides, such as a silicon dioxide; A hydrochloric acid, a hydrobromic acid, perchloric acid, a sulfuric acid, The metal salt of inorganic acids, such as a nitric acid; A formic acid, an acetic acid, a propionic acid, butyric acid, iso butyric acid, The ester and its metal salt of carboxylic acids, such as a benzoic acid, and others; heterocycle amines, such as a pyridine, Indore, an imidazole, and a carbazole, and the derivative of those can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can also be used together.

[0029] As a reducing compound, organometallic compound; naphthenic-acid iron, such as a ferrocene, Iron, such as copper naphthenate, naphthenic-acid nickel, naphthenic-acid cobalt, and a manganese naphthenate, The inorganic compound which can generate metal ions, such as copper, nickel, cobalt, and manganese; A boron-trifluoride ether addition product, Inorganic compounds, such as potassium permanganate and perchloric acid; A sulfur dioxide, a sulfite, A sulfate, a bisulfite, a thiosulfate, sulfoxy acid chloride, a benzenesulfinic acid and its substitution product, The sulfur content compound of the homolog of annular sulfinic acids, such as a PARATORU en sulfinic acid; An octyl mercaptan, A dodecyl mercaptan, a mercaptoethanol, alpha-mercaptopropionic acid, A thioglycolic acid, a thio propionic acid, alpha-thio sodium-propionate sulfo propyl ester, Mercapto compounds, such as alpha-thio sodium-propionate sulfoethyl ester; A hydrazine, Nitrogen content compounds, such as beta-hydroxyethyl hydrazine and a hydroxy amine; Formaldehyde, Aldehydes, such as an acetaldehyde, a propionaldehyde, n-butyraldehyde, an isobutyraldehyde, and isovalerian aldehyde; an ascorbic acid etc. can be mentioned and these one sort or two sorts or more can also be used together.

[0030] (c) In the case of an acid catalyst and graft polymerization, at least one sort of acid catalysts chosen from the organic sulfonic-acid compound, the phosphoric-acid compound, and the inorganic acid can be used. This acid catalyst can raise the rate of a graft to a polyamine polyether compound, and can raise the dispersion power of the graft polymer obtained. As an organic sulfonic-acid compound, for example Methansulfonic acid, ethane sulfonic acid, Aliphatic sulfonic acids, such as a propane sulfonic acid and an octane sulfonic acid; A benzenesulfonic acid, Aromatic sulfonic acids, such as a benzene disulfon acid, a naphthalene sulfonic acid, and a naphthalene disulfon acid; A chlorobenzene sulfonic acid, A 1-naphthylamine-4-sulfonic acid (naphthionic acid), a 2-naphthylamine-1-sulfonic acid (Tobias acid), A 1-naphthylamine-8-sulfonic acid (very acid), gamma acid (g acid), A 2-amino-5-naphthol-7-sulfonic acid (JIE acid), m-aminobenzene sulfonic acid (metanillic acid), 1-naphthylamine - The aromatic sulfonic acid which has branch substituents, such as 3, 6, 8-tris RUHON acid (Koch acid), toluenesulfonic acid, and dodecylbenzenesulfonic acid, can be mentioned, and these one sort or two sorts or more may be used together.

[0031] As a phosphoric-acid compound, a phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, polyphosphoric acid, a metaphosphoric acid, a pyrophosphoric acid, a phosphoric-acid methyl, phosphoric-acid ethyl, a phosphoric-acid propyl, phosphoric-acid butyl, a phosphoric-acid octyl, a phosphoric-acid dodecyl, phosphoric-acid stearyl, a phosphoric-acid phenyl, a phosphoric-acid dimethyl, a phosphoric-acid diethyl, a phosphoric-acid dipropyl, a phosphoric-acid dibutyl, a phosphoric-acid dioctyl, phosphoric-acid didodecyl, phosphoric-acid distearyl, phosphoric-acid diphenyl, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can also be used together, for example.

[0032] As an inorganic acid, a hydrochloric acid, a hydrofluoric acid, a hydrobromic acid, a hydroiodic acid, *****, a chlorous acid, a hypochlorous acid, the periodic acid, a sulfuric acid, an oleum, a sulfurous acid, a nitric acid, a fuming nitric acid, manganic acid, a permanganic acid, a chromic acid, dichromic acid, etc. can be mentioned, and one sort of ***** or two sorts or more may be used together, for example.

[0033] although there is especially no limit in the amount of the acid catalyst used -- an unsaturation monomer -- desirable -- 0.05- it is 0.1 - 15 % of the weight especially preferably 20% of the weight It is because an unreacted polyamine polyether compound remains so much, and the effect corresponding to the addition may not be demonstrated if 20 % of the weight is exceeded on the other hand if less than 0.05 % of the weight. An acid catalyst can also be added to a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), although it can also add to a polyalkylene polyether compound.

[0034] (d) As for graft polymerization reaction graft polymerization, it is desirable to be substantially carried out with a non-solvent. However, you may use 20 or less % of the weight of the solvent of the whole system of reaction. Since it may be more desirable to use a little solvent when the viscosity of the system of reaction is high, it comes out. You may distill off a solvent after addition. In addition, the amount of solvents was made into 20% of the weight of the whole system of reaction because rates of a graft, such as a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), may have fallen when this is exceeded.

[0035] Although there is especially no limit as the above-mentioned solvent, what has as small a chain transfer constant to the solvent of the monomer used as possible, the thing with a boiling point of 80 degrees C or more which can be used for a reaction under an ordinary pressure are desirable. As such a solvent, for example Isobutyl alcohol, n-butyl alcohol, t-butyl alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, A triethylene glycol, a propylene glycol, ethylene glycol monoalkyl ether, Alcohols, such as propylene-glycol monoalkyl ether; Ethylene glycol dialkyl EERU, Diethers, such as the propylene-glycol dialkyl ether; An acetic acid, Acetic-acid system compounds, such as acetic ester of ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, and ethylene glycol monoalkyl ether and acetic ester of propylene-glycol monoalkyl EERU, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can also be used together. As an alkyl group of the above-mentioned alcohol and diethers, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and a butyl can be mentioned.

[0036] It is desirable still more desirable that it is 80-160 degrees C, and the temperature of graft polymerization is 90-160 degrees C. In the case of less than 80 degrees C, graft polymerization cannot advance easily and there is an inclination for the rate of a graft of an unsaturation monomer to fall. On the other hand at the temperature exceeding 160 degrees C, there is a possibility that a polyamine polyether compound and the pyrolysis of a graft polymer obtained may happen.

[0037] It is desirable to teach a part or the whole quantity of a polyamine polyether compound to the system of reaction in early stages in the case of graft polymerization. As an unsaturation monomer, the maleic acid out of a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b), In using together one monomer (A) and acrylic acid (meta) which are chosen from a fumaric acid and a maleic anhydride More than the moiety of the monomers (A) and an acid catalyst are beforehand mixed to a polyamine polyether compound. After heating at 80 degrees C or more, it is desirable to add into the heated mixture separately with organic peroxide, and to carry out the graft polymerization of the unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) or other monomer (b)s which are used together of the remainder to it. It is because the molecular weight of the graft polymer obtained can be adjusted easily according to this method.

[0038] (4) Although the graft polymer of a graft polymer this invention is manufactured by the above-mentioned method, it is not restricted to the method concerned. The graft polymer of this invention consists of a polymerization object of a polyalkylene imine, a polyether, and an unsaturation monomer. The polyether which consists of 20-200-mol alkylene oxide preferably especially adds more preferably 2-500-mol 5-300 mols to one mol of active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine. It is because the dispersibility which was excellent in this range as a cement additive etc. can be demonstrated. Moreover, it is characterized by the polymerization object of an unsaturation monomer adding to the polyether chain concerned.

[0039] Although it can dissolve in solvents, such as water and alcohol, as it is and this graft polymer can also be used for the following uses, by the common use method, it may add a base, and may change and use it for the salt of a carboxylic acid. as a base -- amines, such as carbonate; ammonia of alkali metal, such as a hydroxide; sodium carbonate of alkali metal, such as a sodium hydroxide, a potassium

hydroxide, a calcium hydroxide, and a lithium hydroxide, or alkaline earth metal, a calcium carbonate, and a lithium carbonate, or alkaline earth metal, a monoethanolamine, a diethanolamine, and a triethanolamine, -- it can mention -- these -- a kind -- or two or more sorts may be used As a solvent, water is desirable. Therefore, the thing of un-neutralizing, partial neutralization, and full neutralization shall also be contained in the graft polymer of this invention.

[0040] The graft polymer obtained by the above-mentioned method has high purity. as the graft polymer of this invention -- weight average molecular weight -- 1,000-1,000,000 -- more -- desirable -- 3,000-500,000 -- it is 5,000-200,000 especially preferably moreover, weight average molecular weight/number average molecular weight -- 1-10 -- more -- desirable -- 1-8 -- it is 1-5 especially preferably It is because the property which was especially excellent in this range as cement dispersing agent, a scale inhibitor, a detergent constituent, etc. can be demonstrated. In addition, if it has structure top identity, what was manufactured by other methods shall be contained in the graft polymer of this invention.

[0041] (5) When it is a gestalt as it is and a graft polymer resultant is a solution, the graft polymer of use invention distills off a solvent, does not distill it off, but can be used as a cement additive with the gestalt of a solution as it is. Purity is high and the graft polymer of this invention has high dispersion power. Therefore, it can use for uses, such as a cement additive, a scale inhibitor, a liquid, the powdered builder for stain, an industrial use cleaning agent, an additive, an inorganic pigment dispersant, an organic pigment agent, organic and an inorganic fixed particle dispersant, the assistant for paper manufacture, the dispersant for CWM, a foaming agent, a bubble reinforcement, a compatibilizer, a solubilizing agent, a rust-proofer, an emulsifier, and an assistant for dyeing, preferably. In addition, it can be used for the dispersant of fiber processing agents, such as the chemical for water treatment of scale prevention by a cooling water system, the boiler system, seawater desalination equipment, the pulp digestion iron pot, and the black-liquor concentration iron pot, a dyeing assistant of fiber, a bleaching agent, a soaping agent, a refinement assistant, and an antistatic assistant of fiber, and a rosin system sizing compound, a muddy water modifier, etc.

[0042] (6) The graft polymer and graft polymer resultant of a cement additive this invention can be used as it is as cement additives, such as cement dispersing agent, an air entraining agent, a cement wetting agent, an inflating agent, a waterproofing agent, a retarder, a drying shrinkage reduction agent, a defoaming agent, the water-soluble-polymer matter, a thickener, a flocculant, an on-the-strength improver, a hardening accelerator, and an accelerating agent. Moreover, you may use it combining other well-known cement additives, and cement dispersing agent, an air entraining agent, a cement wetting agent, an inflating agent, a waterproofing agent, a retarder, an accelerating agent, the water-soluble-polymer matter, a thickener, a flocculant, a drying shrinkage reduction agent, an on-the-strength improver, a hardening accelerator, a defoaming agent, etc. can be mentioned as such a well-known cement additive, for example.

[0043] (7) The cement constituent of a cement constituent this invention is characterized by containing cement and the cement dispersing agent of this invention. As for cement dispersing agent, it is desirable to contain 0.02 to 1.0% of the weight preferably 0.01 to 2.0% of the weight to the above-mentioned cement 100 weight section. and also the slump holding time improves far in the cement constituent blended and prepared, for example so that the cement dispersing agent of this invention may fulfill the above-mentioned range -- a unit -- many of various kinds of desirable effects, such as improvement in the endurance of reduction of amount of water, increase of the intensity of concrete and mortar, or concrete, are brought about It is not restricted especially as cement which can be blended with a cement constituent, and hydraulic cement, such as Portland cement, alumina cement, belite quantity content cement, and various blended cement, is mentioned. If water is added to the cement constituent of this invention, a cement paste can be obtained, the pebble which is sand and the coarse aggregate which are a fine aggregate can be blended with this, and mortar and concrete can be prepared. It is not restricted especially in the fine aggregate and coarse aggregate which can be blended with these cement constituent, and it can be used, choosing from many kinds of the fine aggregates and coarse aggregates which are used now suitably. Moreover, it is not restricted especially concerning the loadings of the fine aggregate to the inside of a cement constituent, and a coarse aggregate etc., and may be suitably

determined by this contractor according to the material to be used.

[0044] (8) The graft polymer and graft polymer resultant of a scale inhibitor this invention can be used as a scale inhibitor. Especially, it is effective in scale prevention of a calcium carbonate, calcium phosphate, zinc hydroxide, a barium sulfate, a calcium sulfate, a calcium sulfite, a calcium silicate, a magnesium silicate, a magnesium hydroxide, phosphoric-acid zinc, zinc hydroxide, a base zinc carbonate, a silicate, silica iron, etc.

[0045] Use the graft polymer of this invention as a scale inhibitor as it is, and also The need is accepted. The Lynn system compound, an acrylic-acid polymer (salt), a maleic-acid polymer (salt), An acrylic acid / 3-aryloxy -1, 2-propanediol copolymer, An acrylic acid / 2-aryloxy -1, 2-propanediol copolymer, An acrylic-acid / 2-hydroxy-3-aryloxy-1-propane sulfonic-acid copolymer, An acrylic acid / maleic-acid copolymer, an acrylic acid / allyl alcohol copolymer, An acrylic acid / hydroxy methacrylate copolymer, a maleic acid / ethylene sulfonic-acid copolymer, A maleic acid / styrene copolymer, a maleic acid / pentene copolymer, a maleic acid / allyl alcohol copolymer, A maleic acid / ethylene copolymer, a maleic acid / butadiene copolymer, Carboxyl group content low-molecular-weight polymer; organic-acid sulfonic acids, such as an aspartic-acid system polymer and a glyoxylic-acid system polymer; Sodium tripolyphosphate, Inorganic polyphosphates, such as hexametaphosphoric acid sodium; A NITORIRO trimethylene sulfonic acid, A hydroxy ethylidene disulfon acid, ethylenediamine tetramethylen phosphonic acid, phosphonic acid [, such as a phosphono butane tricarboxylic-acid acid,]; -- metal salt; anticorrosive agent; seaweed-proofing agent [, such as zinc chromium, and manganese,]; -- an antiseptics; ** mold agent; **** agent; slime control agent --; ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) -- A diethylenetriamine pentaacetic acid (DTPA), hydroxy IMINO disuccinic acid (HIDS), Chelating agent; boiler compound; deoxidant; sludge-content powder, such as an IMIJI succinic acid (IDS) and a citric acid; one sort in a carry-over inhibitor etc. or two etc. sorts or more can be added, and it can also consider as a scale inhibitor.

[0046] Although what is necessary is just to add as it is to drainage systems, such as a cooling water system, a boiler system, a seawater desalination processor, a pulp digestion iron pot, and a black-liquor concentration iron pot, the scale inhibitor of this invention can also be separately added, when a scale inhibitor contains components other than the above-mentioned graft polymer. Moreover, in case a scale inhibitor is added to a drainage system, it is desirable to combine with a phosphoric-acid system compound or zinc, and to add. It is because the effect of both of preventing the corrosion of piping, such as iron used as passage of a drainage system, and also preventing a scale buildup can be heightened. As a phosphoric-acid system compound, a polymerization phosphoric acid (salt), a phosphoric acid (salt), and phosphonic acid (salt) can be mentioned, and zinc nitrate, phosphoric-acid zinc, a zinc chloride, etc. can be mentioned as zinc. The scale inhibitors of this invention are a phosphoric-acid system compound or zinc salt, and the sum total, and it is desirable that 0.5-50 ppm adds especially 1-100 ppm.

[0047] (9) The detergent constituent of a detergent constituent this invention is a constituent which comes to contain the graft polymer, its salt, or graft polymerization resultant of a surfactant and this invention. The detergent which is a final product is sufficient as this detergent constituent, and it may be the intermediate product.

[0048] As a surfactant used for a detergent constituent, an anion system surfactant, a Nonion system surfactant, an amphoteric surface active agent, etc. can be mentioned, and these one sort or two sorts or more can be used together.

[0049] As an anion system surfactant, alkylbenzene sulfonates, an alkyl or an alkenyl ethereal-sulfate salt, an alkyl or an alkenyl sulfate, alpha-olefin sulfonate, alpha-sulfo fatty acid or an ester salt, an alkane sulfonate, saturation or an unsaturated fatty acid salt, an alkyl or an alkenyl ether carboxylate, an amino acid type surfactant, an N-acylamino acid type surfactant, an alkyl, alkenyl phosphoric ester, or its salt can be mentioned, for example.

[0050] As a Nonion system surfactant, a polyoxyalkylene alkyl or the alkenyl ether, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, a higher-fatty-acid alkanol amide or its alkylene oxide addition product, sucrose fatty acid ester, an alkyl glycoside, a fatty-acid glycerol monoester, an alkylamine oxide, etc. can be mentioned, for example.

[0051] As a cation system surfactant, the 4th ammonium salt etc. can be mentioned, for example.

[0052] As an amphoteric surface active agent, a carboxyl type or a sulfobetaine type amphoteric surface active agent can be mentioned, for example.

[0053] About the blending ratio of coal of the surfactant used for the detergent constituent of this invention, although there is especially no limitation, its 10 - 60 % of the weight is desirable among a surfactant, and its 15 - 50 % of the weight is still more desirable. There is a possibility that a detergency [as opposed to / that the blending ratio of coal of a surfactant is less than 10 % of the weight / oil dirt etc.] may decline. On the other hand, when 60 % of the weight is exceeded, there is a possibility of becoming disadvantageous economically.

[0054] Although there is especially no limitation about the blending ratio of coal of the graft polymer used for a washing constituent, or its salt, 0.1 - 60 % of the weight is desirable among a detergent constituent, and 3 - 30 % of the weight is still more desirable. A detergency declines that the graft polymer of this invention or the blending ratio of coal of the salt is less than 0.1 % of the weight, and there is a possibility that resoiling and yellowish color may occur. On the other hand, when 60 % of the weight is exceeded, there is a possibility of becoming disadvantageous economically.

[0055] The detergent constituent concerning this invention may contain the component of others [, such as enzyme; fluorescence-agent; bleaching agent; perfume,], such as a protease, lipase (alkali), and a cellulase (alkali), if needed in addition to the above-mentioned graft polymer or its salt, and a surfactant, and the component of these others can use one sort or two sorts or more.

[0056] When a detergent constituent contains an enzyme, as an enzyme, alkali lipase with high activity and an alkali cellulase are desirable in alkali-cleaning liquid. Moreover, the blending ratio of coal of an enzyme has 0.01 - 5 desirable % of the weight among a detergent constituent. If the blending ratio of coal of an enzyme is less than 0.01 % of the weight, sufficient washing performance may be unable to be demonstrated. On the other hand, when 5 % of the weight is exceeded, there is a possibility that economical efficiency may fall. In addition, the detergent constituent of this invention does not ask whether be a liquid or be an individual containing powder.

[0057]

[Example] Although an example is given and this invention is explained still more concretely hereafter, this invention is not limited only to this. In addition, as long as there is no especially notice among an example, "%" shall express weight % and the "section" shall express the weight section.

[0058] Example 1 (manufacture of a graft polymer)

the reaction iron pot equipped with an agitator, dropping equipment, the reflux condenser, the thermometer, and the nitrogen introduction pipe -- all the active hydrogen in polyethyleneimine (number average molecular weight 2000) -- an ethyleneoxide -- an average of -- 194.0g of polyethylene-oxide / addition polyethyleneimine compounds and 14.0g of maleic acids which it added each five mols were put in, and it dissolved uniformly at 130 degrees C Over [equipment / dropping / different, respectively] 2 hours, 20.2g of acrylic acids and t-butyl benzoyl peroxide 3.4g were directly dropped at the oil level, and was agitated for further 2 hours. After cooling to a room temperature, sodium-hydroxide solution was added, it adjusted to PH8 and 40% of solid contents, and the solution of a graft polymer was obtained. This solution is made into graft polymer A solution, and the graft polymer contained in this is set to graft polymer A. The number average molecular weight of graft polymer A was 4,800, and weight average molecular weight was 16,000.

[0059] Except having changed the number of average addition mols of an ethyleneoxide into 35 mols from five mols, it was operated like the above and graft polymer B solution and graft polymer B was obtained. The number average molecular weight of this graft polymer B was 9,500, and weight average molecular weight was 39,000.

[0060] Example 2 (cement dispersibility examination)

The graft polymers A and B obtained in the example 1 were used as a cement additive, and the dispersibility of cement was examined.

[0061] What diluted the 7.5 sections (it is graft polymer A 0.75 % of the weight to an ordinary portland cement) for the ordinary-portland-cement (Chichibu Onoda Cement make) 400 section, the Toyoura

standard sand 800 section, and the graft polymer A solution of an example 1 in the 240 sections with water was kneaded for 3 minutes by the mortar mixer, and mortar was obtained. About the obtained mortar, the flow value, the air content, and the amount of sejunction water were measured with the following measuring method, and cement dispersibility was evaluated. Moreover, 5 section (it is graft polymer B 0.50 % of the weight to ordinary portland cement) use was carried out, and the graft polymer B solution of an example 1 was operated like the above. A result is shown in Table -1. In addition, the addition in Table -1 is weight [of a cement additive] % to cement.

[0062] (1) Flow value : mortar was put in the hollow cylinder with a diameter [of 50mm], and a height of 50mm put on the level table, the diameter of the mortar which spread on the back table which lifted the cylinder perpendicularly calmly was measured about the 2-way, and this average was made into the flow value.

(2) Air content : the air content was computed from the capacity of the obtained mortar, a weight, and the specific gravity of the used material.

(3) Sejunction water : after filling up the 500ml measuring cylinder with 500ml of obtained mortar and putting it for 30 minutes, the amount of the sejunction water generated on the mortar front face was measured, and the rate of the sejunction water occupied in the whole amount of mortar was searched for.

(4) Determination of molecular weight : the weight average molecular weight and number average molecular weight of a graft polymer were measured by the polyethylene-glycol conversion by GPC.

[0063] It replaced with graft polymer A of an example 1 as an example of comparison 1 cement additive, and except having used the naphthalene sulfonic-acid formalin condensate and the air entraining agent (product made from **** chemistry "VINSORU") with the loadings shown in Table -1, it was operated like the example 2 and mortar was obtained. The flow value, the air content, and the amount of sejunction water were measured like the example 2 about the obtained mortar. A result is shown in Table -1.

[0064] It replaced with graft polymer A of an example 1 as an example of comparison 2 cement additive, and except having used it with the loadings which show a naphthalene sulfonic-acid formalin condensate in Table -1, it was operated like the example 2 and mortar was obtained. The flow value, the air content, and the amount of sejunction water were measured like the example 2 about the obtained mortar. A result is shown in Table -1.

[0065] It replaced with the polyethyleneimine of example of comparison 3 example 1, the octyl diethylenetriamine was used, and graft polymer C solution and graft polymer C was obtained like graft polymer A of an example 1 except having made it add an ethyleneoxide each to all the active hydrogen of an octyl diethylenetriamine five mols of averages. This graft polymer C solution 15 section (it is graft polymer C 1.50 % of the weight to an ordinary portland cement) was used, and it was operated like the above. A result is shown in Table -1. In addition, the addition in Table -1 shows weight % of a cement additive to an ordinary portland cement.

[0066]

[Table 1]

		添加量 wt %	フロー値 mm	空気量 %	分離水量 %
実施例 2	グラフト重合体 A	0.75	106	11.8	なし
実施例 2	グラフト重合体 B	0.5	108	10.0	なし
比較例 1	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.00	102	12.3	*1
	空気連行剤	0.40			
比較例 2	ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	1.20	109	0.8	2.2
比較例 3	グラフト重合体 C	1.50	108	10.0	*1

*1 : 表面に少量の分離水が生じた。

[0067] Example 3 (scale prevention test of calcium phosphate)

To the 200 cc glassware with a lid, 164g of pure water, 10ml of 0.1% phosphoric-acid hydrogen sodium 12 hydrate solution, 10ml of 0.73% calcium chloride 2 hydrate solution, 6ml of graft polymer A solution of 0.1% of example 1, and 10ml of 0.2% sodium-hydrogencarbonate solution were added, and it adjusted to PH8.5 to it using 0.1-N sodium-hydroxide solution. It covered and it was gently put on the glassware on condition that 50 degrees C and 10Hr. It filtered with the 0.45-micron membrane filter after cooling for 15 minutes with the stream after that, and the Lynn concentration of a filtrate was measured by ICP analysis. Measurement with the same said of the system which is not putting in graft polymer A was performed, and it asked for the rate of scale suppression of calcium phosphate by the following calculation method. The result was shown in Table -2.

[0068]

[Equation 1] The rate of calcium phosphate scale suppression = {(measured value without graft polymer measured-value-graft polymer)/(measured value without 10-graft polymer)} x100% example-4 (scale prevention test of zinc hydroxide)

To the 200 cc glassware with a lid, 160g of pure water, 10ml of 0.04% zinc nitrate 6 hydrate solution, 10ml of 0.73% calcium chloride 2 hydrate solution, 10ml of graft polymer A solution of 0.1% of example 1, and 10ml of 0.2% sodium-hydrogencarbonate solution were added, and it adjusted to PH8.5 to it using 0.1-N sodium-hydroxide solution. It covered and it was gently put on the glassware on condition that 50 degrees C and 10Hr. It filtered with the 0.45-micron membrane filter after cooling for 15 minutes with the stream after that, and the zinc concentration of a filtrate was measured by ICP analysis. Measurement with the same said of the system which is not putting in graft polymer A was performed, and it asked for the rate of scale suppression of calcium phosphate by the following calculation method. The result was shown in Table -2.

[0069]

[Equation 2] Rate =of zinc hydroxide scale suppression {(measured value without graft polymer measured-value-graft polymer)/(measured value without 5-graft polymer)} x100% [0070]

[Table 2]

	リン酸カルシウム スケール抑制剤	水酸化亜鉛 ケール抑制率
実施例 1 のグラフト重合体 A	6 8 %	5 7 %
ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物	7 %	2 %

[0071] Example 5 (manufacture of a detergent constituent)

The graft polymer A20 section of an example 1, the zeolite 20 section, the sodium-carbonate 20 section, and the sodium-silicate 10 section were mixed, the straight chain alkyl (carbon numbers 12-16) and benzenesulfonic-acid sodium (LAS) 20 section and the 1st class alcoholic (carbon numbers 12-16) sodium-sulfate (AS) 10 section were mixed with this, and it considered as the washing constituent.

[0072] Example 6 (washing sex test and resoiling sex test)

Using the washing constituent obtained in the example 5, the washing sex test and the resoiling sex test were performed, and the rate of washing and the rate of resoiling were measured. These results are shown in Table -3.

[0073] The milli still acid 8.3 section, the KAREIN acid 8.3 section, the tristearin 8.3 section, The triolein 8.3 section, the stearin acid cholesterol 1.1 section, the paraffin wax (48-50 degrees C of melting points) 5.5 section, The artificial dirt which consists of the squalene 5.5 section, the cholesterol 4.4 section, the carbon black 0.6 section, and the Crane 49.7 section is prepared. After the cotton cloth (oil chemistry association specification cheesecloth of No. 60) was immersed in the dirt bath which makes a carbon tetrachloride dissolve and come to distribute this artificial dirt, this cotton cloth was dried and it judged to the 10cmx10cm piece of cloth. The thing of the range of 36 - 40% of reflection factors was

used as the pollution cloth among these pieces of cloth, and what was judged in the 10cmx10cm size, without soaking a cotton cloth in a dirt bath was used as non-polluted cloth. It used for the following washing sex test and resoiling sex test, after also measuring the reflection factor of a pollution cloth. [0074] (1) Washing sex test; the examination cloth (five pollution cloths and five non-polluted cloth) was put into 25 degrees C and the penetrant remover which adds a washing constituent to 1000ml of 4-degree water of DH, and becomes it, and it washed for 10 minutes at the rotational frequency of 100rpm using Terg-O-Tometer so that the concentration of a detergent constituent might become 0.133%. Rinsing was performed for 3 minutes after that, the examination cloth was dehydrated, it was made to dry and the reflection factor was measured. The rate of washing was computed according to the lower formula.

[0075]

[Equation 3] Rate (%) of washing = {(reflection factor before reflection factor-washing of pollution cloth before washing)/(reflection factor of non-polluted cloth before reflection factor-washing of pollution cloth before washing)} x100 (2) resoiling sex test; it is the above-mentioned washing sex test. It exchanged in the object new about a pollution cloth, the object same about non-polluted cloth was used, the washing sex test was performed 5 times, and the reflection factor of the non-polluted cloth after 5 times washing was measured. The rate of resoiling was computed according to the lower formula.

[0076]

[Equation 4] In example of rate (%) of resoiling = {1-(reflection factor of non-polluted cloth before reflection factor-washing of non-polluted cloth after 5 times washing)} x100 comparison 4 example 5, the washing constituent was obtained like the example 5 except not using graft polymer A. The washing constituent 0.1 obtained section was added in the water 2000 section, and wash liquid was prepared. The fluorescence intensity of this wash liquid was 100. In such low fluorescence intensity, it is difficult to create and carry out the fixed quantity of the calibration curve.

[0077] The obtained washing constituent was similarly estimated as the example 6. The result is shown in Table -3.

[0078]

[Table 3]

		実施例 6	比較例 4
実施例 1 のグラフト重合体 A		1 0	—
ゼオライト		2 0	2 0
炭酸ナトリウム		2 0	2 0
ケイ酸ナトリウム		1 0	1 0
界面活性剤	L A S	2 0	2 0
	A S	1 0	1 0
洗浄率 (%)		8 3	5 7
再汚染率 (%)		1. 2	9. 5

[0079] With 60 - 75% of the weight of the addition of the naphthalene sulfonic-acid formalin condensate which is elegance conventionally when the graft polymer of this invention is added with cement, the same flow value could be obtained and the result table -1 showed that decrease aquosity ability was very high. By especially the system that used the naphthalene sulfonic-acid formalin condensate independently, in order that flow ** might also increase with the increase in an addition, but on the other hand material separation might take place and sejunction water might float in a mortar front face, it was unsuitable. When scale prevention ability was evaluated from Table -2 using the graft polymer of this invention, as compared with the case where the conventional naphthalene sulfonic-acid formalin condensate is used, 9 or more times and the scale of zinc hydroxide were suppressed for the scale of

calcium phosphate 28 or more times, and the scale tightness ability was very high. When the graft polymer of this invention was blended with the surfactant and it was used as a detergent constituent from Table -3, the rate of washing was high and it turns out that it has the performance which was moreover extremely excellent as the rate calyx of resoiling, and a detergent constituent.

[0080]

[Effect of the Invention] According to this invention, a new graft polymer is offered. According to the manufacture method of the graft polymer of this invention, the high graft polymer of graft efficiency is offered. For this reason, the graft polymer concerned shows the dispersion power which was excellent as a cement additive, and is useful also as a scale inhibitor, a detergent constituent, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The graft polymer which carries out the addition polymerization of the alkylene oxide exceeding the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine, is made to carry out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound subsequently obtained, and is obtained.

[Claim 2] The graft polymer according to claim 1 characterized by the aforementioned unsaturation monomer containing a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b).

[Claim 3] The graft polymer according to claim 1 or 2 to which the aforementioned addition polymerization is characterized by being the addition polymerization of 1.01-500-mol alkylene oxide.

[Claim 4] The graft polymer characterized by the polyether which becomes the active hydrogen content amino group which is a graft polymer containing the polymerization object of a polyalkylene imine, a polyether, and an unsaturation monomer, and is contained in a polyalkylene imine from the alkylene oxide exceeding the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned adding.

[Claim 5] The graft polymer resultant which is made to carry out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide which exceeds the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in a polyalkylene imine at the temperature of 80-160 degrees C, without using a solvent for the bottom of existence of organic peroxide substantially, and is obtained.

[Claim 6] The cement additive which consists of a graft polymer according to claim 1 to 4 or a graft polymer resultant according to claim 5.

[Claim 7] The cement constituent characterized by containing cement and a cement additive according to claim 6.

[Claim 8] The scale inhibitor which consists of a graft polymer according to claim 1 to 4 or a graft polymer resultant according to claim 5.

[Claim 9] The detergent constituent characterized by containing a surfactant, and a graft polymer according to claim 1 to 4 or a graft polymer resultant according to claim 5.

[Claim 10] The manufacture method of the graft polymer characterized by carrying out the graft polymerization of the unsaturation monomer to the polyamine polyether compound which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide which exceeds the equivalent of the active hydrogen of the amino group concerned to the active hydrogen content amino group contained in polyalkylene polyamine at the temperature of 80-160 degrees C, without using a solvent for the bottom of existence of organic peroxide substantially.

[Claim 11] The manufacture method of a graft polymer according to claim 10 that the aforementioned unsaturation monomer is characterized by including a unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b).

[Claim 12] The manufacture method of the graft polymer of claim 10 ** characterized by carrying out graft polymerization to the bottom of existence of at least one sort of acid catalysts which face carrying

out the graft polymerization of the unsaturated-carboxylic-acid system monomer (b) to a polyamine polyether compound, and are chosen from an organic sulfonic-acid compound, a phosphoric-acid compound, and an inorganic acid with organic peroxide.

[Claim 13] The manufacture method of a graft polymer according to claim 10 to 12 that the aforementioned polyalkylene polyamine is characterized by being a polyalkylene imine.

[Translation done.]